

Polymères d'éthylène-propylène et d'éthylène-propylène-diène modifiés par greffe.

Société dite : THE B.F. GOODRICH COMPANY résidant aux États-Unis d'Amérique

Demandé le 28 septembre 1966, à 15^h 56^m, à Paris.

Délivré par arrêté du 31 juillet 1967.

(Bulletin officiel de la Propriété industrielle, n° 36 du 8 septembre 1967.)

(Demande de brevet déposée aux États-Unis d'Amérique le 29 septembre 1965, sous le n° 491.409, aux noms de MM. Everett Timothy McDONEL et Paroiz HAMED.)

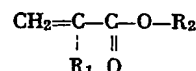
L'invention est relative à des copolymères d'éthylène-propylène et des terpolymères d'éthylène-propylène-diène, modifiés par greffe au moyen de monomères d'acrylate d'alkyle, ainsi qu'à un procédé pour la réalisation des polymères greffés.

Tout élastomère synthétique présente un intérêt pour la fabrication d'objets moulés, extrudés ou coulés, réalisés normalement en caoutchouc naturel ou en un quelconque des substituts synthétiques et des matières de remplacement du caoutchouc naturel et qui ont été développés ces dernières années. Les élastomères qui sont plus particulièrement intéressants, plus particulièrement en raison de leur coût très réduit et de leur résistance élevée aux conditions atmosphériques, au vieillissement, à la chaleur et à l'ozone, sont les copolymères d'éthylène et de propylène et les terpolymères d'éthylène-propylène et d'une chaîne droite ou cyclique de produits dioléfiniques. Ces terpolymères d'éthylène-propylène-diène sont couramment désignés par les termes « caoutchouc EPDM » dans la nomenclature ASTM D1418-56T, tandis que les copolymères d'éthylène-propylène sont désignés par les termes « caoutchoucs EPM ». Lorsque, ci-après il sera fait mention de caoutchoucs EPDM, il est bien entendu que les caoutchoucs EPM sont également compris dans cette mention. La différence essentielle entre les deux types de matières réside dans le fait que les caoutchoucs EPM peuvent être vulcanisés par un procédé au peroxyde. Ils sont non saturés à un point tel qu'une vulcanisation au soufre est impossible. Les caoutchoucs EPDM, dont le composant diène contient des points de non-saturation, peuvent être soumis à une vulcanisation au soufre. Cependant, en ce qui concerne l'industrie du caoutchouc, le désavantage principal des caoutchoucs EPM et EPDM réside dans leur faible résistance à l'abrasion par rapport à celle d'un mélange de caoutchouc

de styrène-butadiène (SBR) et de caoutchouc cis-polybutadiène (CB).

Afin de pouvoir occuper une place importante dans l'industrie actuelle du caoutchouc synthétique, une matière doit se prêter à la fabrication d'objets profilés tels que les tubes, des courroies, et comme produit principal, des pneumatiques. Lorsqu'une nouvelle matière est d'un prix suffisamment réduit et qu'elle présente des qualités exceptionnelles l'industrie fera tout pour l'utiliser, malgré ses imperfections qui rendent son utilisation plus difficile que le caoutchouc naturel (NR). D'autres matières synthétiques, telles que le caoutchouc de styrène-butadiène (SBR) et le caoutchouc de butyle (IIR) donnent lieu aux mêmes difficultés. Cependant les pneumatiques, les courroies et les tubes doivent présenter un degré élevé de résistance à l'abrasion.

Conformément à l'invention, la résistance à l'abrasion des polymères EPM et EPDM peut être considérablement accrue en greffant sur ces polymères de base, des chaînes latérales comprenant des ensembles formés par le greffage sur la base des monomères alkyl-acrylique. Les monomères acryliques préférés sont ceux de formule :



où R₁ est choisi parmi le groupe comprenant l'hydrogène et les radicaux méthyles, tandis que R₂ est choisi parmi les radicaux alkyles ayant 1 à 10 atomes de carbone et de l'hydrogène; les monomères comprennent l'acrylate d'éthyle, l'acrylate de butyle, l'acrylate d'octyle et l'acrylate de décyle et l'acide acrylique ainsi que l'acide méthacrylique correspondant, les méthacrylates et les anhydres des aci-

des acryliques. Le monomère acrylique est utilisé en quantité de 1 à 15 % en poids du polymère de base.

Différents polymères et élastomères, comprenant le caoutchouc naturel et le caoutchouc de styrène-butadiène, ont été modifiés par une greffe en solution (la polymérisation d'un ou de plus de monomères en présence d'un polymère déjà formé, ce qui fait que les monomères nouvellement polymérisés adoptent des positions en chaînes latérales ou embranchées sur le polymère de base préformé). Généralement ce procédé n'a pas amélioré les propriétés par rapport à celles du polymère de base seul.

Lors de la mise en œuvre de la présente invention, le polymère de base solide, les monomères solides et les catalyseurs solides sont mélangés et la réaction donne lieu à une modification favorable du polymère de base. Ce type de modification du polymère EPDM à l'aide d'acide acrylique et des monomères d'ester permet d'obtenir un produit ayant une résistance à cru ou brute améliorée et une résistance à l'abrasion accrue.

Les terpolymères EPDM courants dans le commerce sont formés par 50 à 70 moles % d'éthylène, et 1 à 3 moles % de diène et leur viscosité en solution diluée est de 1,4 à 2,5 en dissolvant 0,2 g dans 100 ml de toluène.

Conformément à la présente invention, le mélange des composants solides est effectué, de préférence, dans une atmosphère inerte et il doit être très intime. Un mélangeur Banbury scellé constitue un dispositif mélangeur idéal.

Les catalyseurs à radicaux libres, solides, utilisés pour amorcer la polymérisation du monomère acrylique, comprennent les hydroperoxydes organiques, l'hydroperoxyde de cumène, l'hydroperoxyde de paramenthane, l'hydroperoxyde de diisopropyl-benzène ou tout hydroperoxyde organique solide qui se décompose en donnant des radicaux libres. Le catalyseur est généralement utilisé en quantités de 0,5 à 0,7 % en poids des monomères acryliques polymérisables.

Les activateurs de polymérisation comprennent des savons ferreux solubles dans l'huile, des sulfoxy-lates solubles dans l'eau, le sucre réducteur et des sels de fer complexes. Des matières caractéristiques comprennent le sulfoxy-late de sodium formaldéhyde, le sulfoxy-late de sodium benzaldéhyde, le tétraacétate monosodique-ferrique d'éthylène-diamine, le tétraacétate tétrasodique d'éthylène-diamine, le tétraacétate tétrasodique d'éthylène-diamine à 90 %, la dihydroxyéthylglycine à 10 % et le sel équimolaire de triacétate trisodique et de gluconate sodique d'hydroxyéthyléthylène de diamine. Les activateurs sont utilisés en quantités de 0,02 à 0,03 % en poids (calculés en temps que fer) des monomères acryliques polymérisables.

Un terpolymère EPDM est placé dans un mélangeur Banbury sous une atmosphère d'azote. Ensuite on ajoute un monomère acrylique, un catalyseur d'hydroperoxyde organique et un activateur. Une période de 20 à 30 minutes à des températures de 148 à 177 °C est généralement suffisante pour obtenir le mélange; le polymère greffé est prêt à l'emploi, sans autre traitement, lorsqu'il est évacué du mélangeur.

On suppose qu'en absence d'oxygène, le catalyseur d'hydroperoxyde se décompose en radicaux libres qui enlèvent de l'hydrogène des chaînes du polymère EPDM. Les radicaux de polymères ainsi formés catalysent l'addition des monomères d'acrylates sur la chaîne de base du EPDM, formant ainsi un polymère greffé. Les températures relativement élevées utilisées, servent à raccourcir, modifier ou contrôler la longueur des chaînes latérales d'acrylate greffées.

Les exemples qui suivent servent à illustrer l'invention.

Exemples 1 à 5. — Un terpolymère EPDM de 65 moles % d'éthylène et 1,5 mole % de diène, ayant une viscosité en solution diluée de 2, 3, est introduit dans un mélangeur Banbury chauffé à 148 °C, sous atmosphère d'azote. Le monomère acrylique, le catalyseur et l'activateur sont ajoutés et la masse est mélangée pendant 15 minutes à 160 °C.

Matières	Parties en poids			
	I	II	III	IV
Terpolymère EPDM.....	100	100	100	100
Acide méthacrylique.....	3	—	—	—
Méthacrylate.....	—	1,5	3	—
Méthacrylate de n-butyle.....	—	—	—	12
Éthylène-diamine-monosodique-ferrique	0,0004	0,0002	0,004	0,0016
Hydroperoxyde de p-méthane.....	0,012	0,006	0,012	0,048

Les quatre polymères greffés sont évalués par mélange, vulcanisation et essais de la manière suivante.

Matériau	Contrôle	I	II	III	IV
Terpolymère EPDM.....	100	—	—	—	—
Terpolymère EPDM greffé.....	—	100	100	100	100
Noir de carbone.....	85	85	85	85	85
Oxyde de zinc.....	5	5	5	5	5
Acide stéarique.....	1	1	1	1	1
Huile naphénique.....	50	50	50	50	50
Disulfure de tétraméthyl-thiurame.....	1	1	1	1	1
Disulfure de benzothiazyle.....	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Soufre.....	1,25	1,25	1,25	1,25	1,25
Vulcanisation 60 minutes à 160 °C :					
Résistance à la traction en kg/cm ²	210,9	203,9	207,4	198,2	91,4
Allongement en %.....	500	440	420	400	710
Module à 300 %, en kg/cm ²	101,9	123,8	130,0	135,7	91,4
Résistance à l'abrasion.....	106	138	138	138	138
Dureté -Shore D.....	58	60	62	63	62
Résistance à la croissance de la déchirure par flexion de courroie charge de 1,5 kg, à 70 °C, coupe initiale 0,80 :					
Huit heures de croissance de la déchirure.....	1,34	0,97	0,92	0,99	1,17
Seize heures de croissance de la déchirure.....	3,47	2,84	2,54	2,30	2,58

Les chiffres des essais indiquent que la modification par greffe du polymère EPDM à l'aide de différents monomères acryliques permet d'obtenir l'effet absolument inattendu d'accroître considérablement la résistance à l'abrasion de la matière de base. Les propriétés physiques, telles que la résistance à la traction et l'allongement, ne sont pas affectés par la greffe. La résistance à la croissance de la déchirure, une autre propriété importante de la matière constituant le pneumatique, est considérablement accrue par rapport à celle de la matière de contrôle.

RÉSUMÉ

A. Polymère greffé à partir d'un polymère de base choisi du groupe comprenant les copolymères d'éthylène-propylène et les terpolymères d'éthylène-propylène-diène et par une matière acrylique greffée choisie du groupe comprenant les acrylates méthacrylates d'alkyles et ayant 2 à 12 atomes de carbone dans les ensembles de monomère, l'acide acrylique, l'acide méthacrylique et les anhydres de ces derniers.

B. Procédé pour la greffe d'un polymère de base choisi du groupe comprenant les acrylates et les méthacrylates d'alkyles et ayant 2 à 12 atomes de carbone dans les ensembles monomères, l'acide acrylique, l'acide méthacrylique et les anhydres de ces derniers, caractérisé notamment par les points suivants, pris ensemble, isolément ou en toutes combinaisons :

1° Le polymère de base et le monomère acrylique sont chauffés sous une atmosphère inerte en présence d'un catalyseur formant des radicaux libres pendant que le polymère et le monomère sont mélangés en masse;

2° Le mélange est effectué sous une atmosphère inerte;

3° Le mélange est effectué pendant 10 à 30 minutes à des températures comprises entre 148 et 177 °C.

Société dite : THE B.F. GOODRICH COMPANY

Par procuration :

A. CORRE

Pour la vente des fascicules, s'adresser à l'IMPRIMERIE NATIONALE, 27, rue de la Convention, Paris (15°).

Best Available Copy

THIS PAGE BLANK (USPTO)